# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number:

63-099261

(43)Date of publication of application: 30.04.1988

(51)Int.Cl.

C08L 69/00 C08L 55/02 //(C08L 69/00 C08L 55:02 C08L 63:00

(21)Application number: 61-244149

(71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD

(22) Date of filing:

16.10.1986

(72)Inventor: MORI KYOZO

KOBAYASHI YASUO

WATANABE MASAHARU

# (54) THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled composition having improved weld strength and impact resistance without lowering heat-resistance and suitable for automobile part, etc., by compounding a specific amount of a specific caprolactone-modified epoxy resin as a third component to a polycarbonate resin and an ABS resin.

CONSTITUTION: The objective composition is produced by compounding (A) 40W85wt% polycarbonate resin, (B) 10W50wt% ABS resin and (C) 3W15wt% caprolactone-modified epoxy resin having a caprolactone content of 15W70wt% and produced by the addition polymerization of ε-caprolactone in the presence of an epoxy resin. The composition can be applied to the molding of a large- sized molded article or thin-walled article which have heretofore been impossible or difficult to be molded.

### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

```
AN
     1989:24865 CAPLUS
DN
     110:24865
ED
     Entered STN: 21 Jan 1989
     Thermoplastic polycarbonate compositions with good weld and impact
TΤ
     Mori, Kyozo; Kobayashi, Yasuo; Watanabe, Masaharu
IN
     Daicel Chemical Industries, Ltd., Japan
PA
SO
     Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 4 pp.
     CODEN: JKXXAF
DT
     Patent
LΑ
     Japanese
IC
     ICM C08L069-00
     ICS C08L055-02
ICI
     C08L069-00, C08L055-02, C08L063-00
     37-6 (Plastics Manufacture and Processing)
     Section cross-reference(s): 38
FAN.CNT 1
     PATENT NO.
                       KIND
                                       APPLICATION NO. DATE
                               DATE
     ------
                               -----
                                          -----
                                                                 ------
     JP 63099261
                        Α.
                               19880430
                                           JP 1986-244149
                                                                 19861016
                        B2
     JP 2519907
                               19960731
PRAI JP 1986-244149
                               19861016
                CLASS PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
 PATENT NO.
                       ------
 JP 63099261
                ICM
                       C08L069-00
                ICS
                       C08L055-02
                ICI
                       C08L069-00, C08L055-02, C08L063-00
                IPCI
                       C08L0069-00 [ICM,4]; C08L0055-02 [ICS,4]; C08L0069-00
                       [ICI,4]; C08L0055-02 [ICI,4]; C08L0055-00 [ICI,4,C*];
                       C08L0063-00 [ICI,4]
                       C08L0055-00 [I,A]; C08L0055-00 [I,C*]; C08L0055-02
                IPCR
                       [I,A]; C08L0063-00 [I,A]; C08L0063-00 [I,C*];
                       C08L0069-00 [I,A]; C08L0069-00 [I,C*]
AB
    Title compns., useful for helmets and automobile parts, contain
   _polycarbonates 40-85, ABS resins 10-50, and caprolactone-modified epoxy
    resins 3-15%. A mixture of Iupilon S-3000 52, DP-10 (ABS resin) 43, and
    Placcel G-402 (epoxy resin modified by 20% caprolactone) 5 parts gave
     injection moldings having weld strength 430 kg/cm2 and falling-weight impact
     strength 320 kg.cm, vs. 390 and 300, resp., without Placcel G-402.
     caprolactone epoxy ABS polycarbonate; ABS polycarbonate weld impact
ST
     strength; helmet polycarbonate ABS
TΥ
     Polycarbonates, uses and miscellaneous
    RL: USES (Uses)
        (ABS resin blends, containing caprolactone-modified epoxy resins, with weld
        and impact strength)
IT
     Welding of plastics
        (ABS resin-polycarbonate blends containing caprolactone-modified epoxy
       resin for improved)
IT
     Impact strength
        (ABS resin-polycarbonate blends containing caprolactone-modified epoxy
       resin with high)
IT
    Plastics, molded
    RL: USES (Uses)
        (ABS-polycarbonate blends, containing caprolactone-modified epoxy resin,
       with weld and impact strength)
IT
    Epoxy resins, uses and miscellaneous
    RL: USES (Uses)
        (caprolactone-modified, polycarbonate-ABS resin blends containing, with
       weld and impact strength)
    24936-68-3, Iupilon S 3000, uses and miscellaneous
IT
    RL: USES (Uses)
        (ABS resin blends, with weld and impact strength)
IT
    502-44-3D, epoxy resin derivs.
```

DERWENT-ACC-NO:

1988-158468

DERWENT-WEEK:

199718

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE:

Thermoplastic resin compsn. with excellent impact resistance - contains polycarbonate, ABS resin and

caprolactone modified epoxy! resin

PATENT-ASSIGNEE: DAICEL CHEM IND LTD[DAIL]

PRIORITY-DATA: 1986JP-0244149 (October 16, 1986)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO PUB-DATE LANGUAGE PAGES MAINIPC JP 63099261 A April 30, 1988 N/A 004

JP 2519907 B2 July 31, 1996 N/A 004 C08L 069/00

APPLICATION-DATA:

APPL-DATE PUB-NO APPL-DESCRIPTOR APPL-NO

JP 63099261A N/A 1986JP-0244149 October 16, 1986 JP 2519907B2 N/A 1986JP0244149 October 16, 1986

JP 2519907B2 Previous Publ. JP 63099261

INT-CL (IPC): C08L055/00, C08L055/02, C08L063/00, C08L069/00,
C08L055:00, C08L063:00, C08L069/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 63099261A

BASIC-ABSTRACT:

Resin compsn. is composed of (A) 4085 wt.% of polycarbonate resin, (B) 10-50 wt.% of ABS resin, and (C) 3-15 wt.% of caprolactone modified epoxy resin of which content of caprolactone is 15-70 wt.%.

Pref. (A) is aromatic polycarbonate resin having aromatic residue in main chain polymer or copolymer which consists of bisphenols of 2,2bis(4-oxyphenyl) alkane system, bis(4-oxyphenyl) ether system, etc. (B) is composed of conjugated diene rubber 5-70 wt.\*, aromatic vinyl cpd. 20-70 wt.\*, vinyl cyanide cpd. and/or unsatd. carboxylic acid alkyl ester cpd. 650 wt.%. is obtd. by addn. polymerising epsilon-caprolactone in the presence of epoxy resin.

USE/ADVANTAGE - The compsn. has excellent weld strength and impact resistance. It is useful for large-sized mould goods, thin mould goods, e.g., parts of a motorcar, a helmet, etc.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION IMPACT RESISTANCE CONTAIN POLYCARBONATE RESIN CAPROLACTONE MODIFIED POLYEPOXIDE RESIN

ADDL-INDEXING-TERMS:

POLYACRYLONITRILE POLYBUTADIENE POLYSTYRENE

DERWENT-CLASS: A18 A23

CPI-CODES: A04-C03; A05-A01B; A05-E02; A05-E06A; A07-A04A; A07-A04D;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0003 0004 0005 0009 0013 0016 0218 0226 0300 0307 3161 0370 0377 0489 1062 1096 1282 1291 1292 1371 3081 3083 137 1384 1411 3142 3148 1999 2149

4/24/07, EAST Version: 2.1.0.14

# ⑩ 公 開 特 許 公 報 (A)

昭63-99261

@Int.Cl.4

識別記号

庁内整理番号

49公開 昭和63年(1988) 4月30日

C 08 L 69/00 55/02 //(C 08 L 69/00 LPN LMF 6609-4J 6681-4J

7(C U8 L 69/00 55:02 63:00)

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

49発明の名称

熱可塑性樹脂組成物

②特 願 昭61-244149

20出 願 昭61(1986)10月16日

70発明者 森

恭三

Œ

兵庫県姫路市余部区上余部500

**砂発 明 者 小 林** 

康 男

治

兵庫県高砂市曽根町2786-6

⑦ 発明者 渡辺

広島県大竹市玖波6-8-3-103

⑪出 顋 人 ダイセル化学工業株式

大阪府堺市鉄砲町1番地

会社

朗

细 零

1. 発明の名称

熱可塑性樹脂組成物

- 2. 特許請求の範囲
  - (A)ポリカーポネート樹脂 40~85 wt %。
  - (B) ABS 系樹脂 10~50 wt %
  - (C)カプロラクトン含有量が 15~70 wt 多であるカプロラクトン変性エポキシ樹脂 3~15 wt %

からなる熱可塑性樹脂組成物。

- 3. 発明の詳細な説明
- (産業上の利用分野)

本発明はウェルド強度と耐衡撃性に**優**れた熱可 塑性樹脂組成物に関する。

(従来の技術及びその問題点)

従来から、ポリカーポネート樹脂に ABS 系樹脂を加えた組成物は知られている。この組成物はポリカーポネート樹脂の価格低減や成形性ならびに 衝撃強度の厚み依存性を改善する。

しかしたがら、上記樹脂組成物はウェルド強度

が十分でないという問題点がある。即ち、成形方法として最も一般的な射出成形を用いた場合に、成形品の形状及び大きさによっては多点ゲートが必要となり、成形品に必ず異方向に流れる樹脂が交差する箇所、いわゆる"ウェルド部。が生じるが、上配樹脂組成物ではこのウェルド部の強度(ウェルド強度)が十分でない。

が求められている。

#### (発明の構成)

本発明者等は、このような状況を鑑みて、従来のポリカーボネート樹脂と ABS 系樹脂の組成物の欠点であったウェルド強度の改善について鋭意を検討した結果、ポリカーボネート樹脂と ABS 樹脂に第 3 成分として一定量のカプロラクトンで変性されたエポキシ樹脂を添加することにより、上にも樹脂 はいの特徴の 1 つる る耐熱性をほとんど間間 ななくウェルド強度を改善できるとによりによりには損害を改善するというという。

即ち、本発明は

- (A) ポリカーポネート樹脂 40~85 wt 5
- (B) ABS 系樹脂 10~50 wt %
- (C) カプロラクトン含有量が 15~70 wt 5 であるカ プロラクトン変性エポキシ樹脂 3~15 wt 5 からなる熱可塑性樹脂組成物である。

本発明において用いられるポリカーポネート街脂とは、主鎖に芳香族残基を有する芳香族ポリカ

フト重合体である。尚、かかるグラフト重合体は グラフト重合時に生成される未グラフト共重合体 又は別途製造された上述の化合物 2 種以上からな る共重合体を含むことができる。

ABS 系樹脂の組成比には何ら制限はないが、最終組成物の物性面より組成比としては共役ジェン系ゴム 5 ~ 7 0 wt 多、芳香族ピニル化合物 2 0 ~ 7 0 wt 多、シアン化ピニル化合物および/又は不飽和カルボン酸アルキルエステル化合物 0 ~ 5 0 wt 多、不飽和酸無水物および/又はマレイミド系化合物 0 ~ 3 0 wt 多であることが好ましい。

ABS 系樹脂を構成する共役ジェン系ゴムとは、ポリプタジェン、アタジェン・スチレン共重合体、アタジェン・アクリロニトリル共重合体等であり、これらを組み合せて使用しても何ら問題はない。

芳香族ピニル化合物とは、スチレン、α-メチルスチレン、ジメチルスチレン、ピニルトルエン等であり、シアン化ピニル化合物とは、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等であり、不飽和カルボン酸アルキルエステル化合物とはメチルア

ーポネート樹脂である。一般には、2.2 - ピス (4 - オキシフェニル) アルカン系、ピス(4 - オキシフェニル) エーテル系、ピス(4 - オキシフェニル) スルホン系、スルフィド系 又はスルホキサイド系などのピスフェノール類からなる 重合体もしくは共重合体を使用するが、目的に応じているとい。また、それら重合体の混合物であってもよい。

ポリカーポネート樹脂の製造法及び種類については、日刊工業新聞社発行の"ポリカーポネート樹脂"(昭和44年9月30日発行)に詳しく記載されている。

本発明において用いられる ABS 系樹脂とは、共役シェン系ゴムの存在下、芳香族ピニル化合物、 シアン化ピニル化合物、不飽和カルボン酸アルキルエステル化合物、不飽和酸無水物、マレイミド系化合物から選ばれた 2 種以上の化合物を乳化重合法、塊状重合法、塊状・懸濁重合法、乳なの質合方法で重合しているクラ

クリレート、エチルアクリレート、アチルアクリ レート、メチルメタクリレート、エチルメタクリ レート、アチルメタクリレート、ヒドロキシエチ ルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレー ト等であり、不飽和酸無水物とは、無水マレイン 酸及び無水コハク酸等であり、マレイミド系化合 物とは、N-フェニルマレイミド、N-メチルマ レイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等であ

本発明に用いられるカプロラクトン変性エポキン樹脂とはエポキシ樹脂の存在下で、 6 - カプロラクトンを付加重合させたものであり、カプロラクトン含有量が 1 5 wt がから 7 0 wt がのものである。 この様な樹脂としては例えば、特開昭 5 7 - 16416 に記載されている方法によって合成することができる。例えばダイセル化学工業 (株) のプラクセル G-401 , G-402 , G-701 , G-702 などを使用することができる。

カプロラクトンの含有量が 1 5 wt がより少ない とウェルド強度は改良されるものの落題 衝撃強度 が低下し、又、70wt多以上になるとウェルド強 度の改良効果が認められず且つ、耐熱性が低下し 好ましくない。

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、上述のポリカーポネート樹脂(A)、 ABS 系樹脂(B) およびカプロラクトン含有量が 1 5 ~ 7 0 wt がであるカプロラクトン変性エポキシ樹脂(C) からなり、且つ、その組成比率は、(A) 4 0 ~ 8 5 wt が、(B) 1 0 ~ 5 0 wt が、(C) 3 ~ 1 5 wt がである。

ポリカーポネート樹脂(A)が40mt多未満では耐 熱性に劣り、又85mt多を超えると加工性に劣り 好ましくない。

ABS 系樹脂(B)が 1 0 wt 5 未満では耐衝撃性、加工性に劣り、又、 5 0 wt 5 を超えると耐熱性に劣り好ましくない。

カプロラクトン含有量が15~70wt%であるカプロラクトン変性エポキン樹脂(C)が3wt%未満ではウェルド効果の改良効果がなく、又、15wt%を超えると耐熱性の低下が大きく好ましくない。

本発明の熱可塑性樹脂組成物の製造に当っては

\* 使用樹脂

- i, , <sup>4</sup>

- (A) ポリカーポネート樹脂三菱瓦斯化学社製ユーピロン S 3000
- (B) ABS 樹脂

日本合成プム社製 DP-10

(C)カプロラクトン変性エポキシ樹脂

ダイセル化学社製 \* Placcel \* G - 401 (カプロラクトン含有量10 wt 多)

- # " Placcel " G-402 (カプロラクトン含有量20wt ラ)
- # " Placcel " G 404 (カプロラクトン含有量 40 wt ラ)
- " Placeel " G ~ 405(カプロラクトン含有量50 wt %)
- Placel "G-406 (カプロラクトン含有量60 wt %)
- # Placeel "G-408 (カプロラクトン含有量80wt多)
- (D) ポリカプロラクトン

ダイセル化学工業製 プラクセル H-7 (分子量 7~10万のポリカプロラク トンホモポリマー) 通常のポリマープレンドに用いられる混合方法、例えば、押出機、パンパリーミキサーなどの一般 的な混練機を用いれば良い。

また、本発明の熱可塑性樹脂組成物は、染顔料、 難燃剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、 腱型剤、充てん剤などの各種添加剤を含有すると とができる。

#### ( 実施 例 )

ポリカーポネート樹脂、 ABS 樹脂、カプロラクトン変性エポキシ樹脂、ポリカプロラクトン及びエポキシ樹脂を表 - 1 に示す割合で混合機にて十分混練した後、一軸スクリュー押出機(シリンダー設定温度 2 6 0 ℃)にて溶融混練し、各種ペレット状試料を得た。

得られたペレットを用いて通常の方法にて、ウェルド強度測定用試験片、落錘衝撃強度測定用試験片、熱変形温度測定用試験片を射出成形し、各評価を行なった。

結果を表-1に示す。

### (E)エポキシ樹脂

チパガイギー社製 アラルダイト 6084

#### \* 試験方法

(A)ウェルド強度

ゲート間距離200mmの2つのゲート(各1×3mm)より溶験樹脂を射出し、厚さ3mm、幅13mmの引張試験片を作成し、ASTM D-638 に準じてウェルド部の引張強度を測定した。

#### (B) 落錘衝擊強度

縦横各120㎜、厚さ1㎜の平板(試験片)を 円形の固定台(内径100㎜、外径110㎜)に 載せ固定後、23℃、65% RH に調整された空調 室で5 kg の落錘(先端 R=20㎜)を試験片中心部 に落下させ、50%の試験片が破壊する時のエネ ルギー値(kg・cm)を求めた。

### (C) 熱変形温度

ASTM D-648 に準じて測定

試験片厚み 1/4 インチ、アニールなし、荷里 18.5 6 kg/cm<sup>2</sup>。

	1 .		寒		Ħ		i	99							: (			比		數		Ż		1	列					
	ļ	1	1 2	Ĺ	3	3		4		T	5	5		1		1 2			Ī	3	 }	 		 4	ī		5			
組成(wt%)									] _			Γ						1			T	·		1			1		_	_
(A)ポリカーポネート樹脂		5 2			5 2		5	2	l	5	0		5	2		5	5		5	2		5	2			52		5	5 2	2
(B) ABS 樹脂		4 3		4	1 3		4	3		4	1		4	3		4	5		4	3			. 3			43		_	1 3	
(C)カプロラクトン変性エポキシ樹脂												l				Ī	-		-	_	1	•		İ		• .		7	, ,	•
プラクセル G-401																							5							
<b>G</b> − 402		5														,							•							
<b>√</b> G − 404					5	l												!												
<b>"</b> G → 405								5			9							:												
<b>√</b> G−406														5																
<b>√</b> G − 408														Ī												5				
D)ポリカプロ <i>ラク</i> トン																										3	l		5	
日エポキシ樹脂																		1		5									3	
物性			1-			-							_		- <u>-</u>		<del>:</del>			_			-	-			╁			-
ウェルド強度(kg/cm²)	4	3 0	4	5	0	4	4	0	4	3	0	4	2	0	3	9	0	4	2	,	A	3	Λ	2	Ω	0	,	2	0	
落錘衝撃強度(kg・cm)	3	2 0	١,	2	0	2	3	٨		9		ŀ	3				- [			ł	_		•	1		-			Ī	
			1		- 1			_ [					-	-		0		Z	4	U	2	8	0	3	2	0	3	3	0	
熱変形温度(で)	1	0 4	1	0	3	1	0	2	1	0	0	1	0	0	1	0	5	1	0	6	1	0	5		9	8		9	3	

## (発明の効果)

実施例からも明らかな通り、本発明の組成物は、 従来のポリカーポネート樹脂と ABS 系樹脂の組成 物に比べ、優れたウェルド強度と耐衝撃性を有し ており、従来の組成物では不可能又は制限を受け ていた大型成形品や薄肉成形品、例えば、自動車 部品やヘルメット等への適用も可能である。

特許出願人 ダイセル化学工業株式会社 代理人 弁理士 越 場 隆